

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209173

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
H01B 3/12

(21)Application number : 10-011552

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 23.01.1998

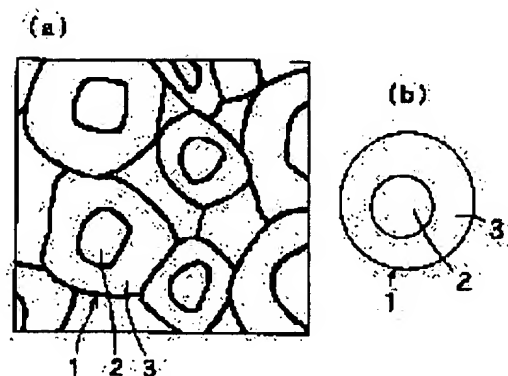
(72)Inventor : MISHIMA TSUNEO
KAMIGAKI YASUYO

(54) DIELECTRIC PORCELAIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric porcelain having a high relative dielectric constant even when the crystal grains are made fine and having good temp. characteristics of the relative dielectric constant.

SOLUTION: The dielectric porcelain consists of perovskite type crystal grains 1 contg. at least Pb, Ni, Nb and Ti as metallic elements and having 0.2-1.0 μm average grain diameter. Each of the perovskite type crystal grains 1 consists of a core part 2 and a shell part 3 enclosing the core part 2 and more Ti exists in the shell part 3 than in the core part 2. Each of the core part 2 and the shell part 3 preferably comprises a solid soln. of Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and PbTiO₃.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Dielectric porcelain with which it is the dielectric porcelain which consists of a perovskite mold crystal grain child of 0.2-1.0 micrometers of mean diameters which contain Pb, nickel, Nb, and Ti at least as a metallic element, and said perovskite mold crystal grain child consists of the core section and the shell section which encloses the perimeter, and is characterized by for the shell section having more Ti as said metallic element than the core section, and existing.

[Claim 2] The core section and the shell section are $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. PbTiO_3 Dielectric porcelain according to claim 1 characterized by consisting of the solid solution.

[Claim 3] The core section is $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ The solid solution and the shell section are $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ PbTiO_3 Dielectric porcelain according to claim 1 characterized by consisting of the solid solution.

[Claim 4] the empirical formula by the mole ratio of the whole porcelain -- $[(1-y)(1-x)\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $x\text{PbTiO}_3]$ and $y\text{PbTiO}_3$ ** -- dielectric porcelain according to claim 1 or 2 characterized by for x being 0.10 to 0.16, and y being 0.10-0.30 when expressed.

[Claim 5] Dielectric porcelain according to claim 1 or 3 characterized by for a being 0.05 to 0.45, and b being 0.10-0.30 when the empirical formula by the mole ratio of the whole porcelain is expressed as $[(1-b)(1-a)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $a\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ and $b\text{PbTiO}_3$.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the dielectric porcelain with which the rate of a temperature change of a dielectric constant consists of a perovskite mold multiple oxide used for a small stacked type ceramic condenser etc. about dielectric porcelain.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, it is necessary to satisfy the various demands with the dependency of the dielectric characteristics to direct current voltage for the temperature characteristic of specific inductive capacity to be good, and small [dielectric loss is small, and] to the dielectric materials used for a capacitor etc. not to mention high specific inductive capacity being required.

[0003] On the other hand, the demand of the miniaturization of electronic parts, such as a capacitor, and large-capacity-izing has been increasing with the miniaturization of electronic equipment, and high-performance-izing in recent years. In order to meet such a demand, while raising electrostatic capacity by carrying out lamination of the dielectric layer in a stacked type ceramic condenser (MLC), it will be necessary to attain the miniaturization. In order to carry out lamination of the dielectric layer, it is necessary to make small particle size of the crystal grain child who constitutes a dielectric layer but, and with the well-known barium titanate (BaTiO_3) system ingredient which is dielectric materials, since specific inductive capacity will fall if particle size is made small, large capacity-ization is attained by increasing a number of layers.

[0004] The barium titanate system ingredient which has the core shell structure in which the temperature characteristic added the zirconia etc. as good dielectric porcelain is known, and the good dielectric porcelain of the temperature characteristic in which the average grain size of a crystal is 1 micrometer or less, and less than **10% of small rate of a temperature change is shown in -25 degrees C - 85 degrees C according to the grain growth suppression effectiveness by the additive is produced. However, with these ingredients, specific inductive capacity is as small as about 3000, and specific inductive capacity falls further according to the atomization of the crystal grain child for lamination.

[0005] On the other hand, since $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (it may be hereafter indicated as PMN) which is the compound perovskite oxide which consists of two or more sorts of metals has the big specific inductive capacity which exceeds 10000 at a room temperature, it is known that it is useful as a capacitor material. In the usual baking, this ingredient is an ingredient which becomes precise, when it calcinates at the temperature of 1000 degrees C or more, and it can produce an ingredient with high specific inductive capacity.

[0006] As an ingredient with the small rate of a temperature change of specific inductive capacity using a perovskite multiple oxide $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2} \text{W}_{1/2})\text{O}_3$ WO₃ Add superfluously or (JP,5-290625,A), By what (JP,5-238821,A) metallic compounds, such as Pb compound and Mg, are superfluously added for to the stoichiometric composition of a lead system conjugated compound, there was the approach of forming core shell structure.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System dielectric porcelain had the trouble that the temperature characteristic of specific inductive capacity was bad (it is several 10% in the range whose rate of a temperature change of specific inductive capacity is -25-85 degrees C). Furthermore, there was a problem that the temperature characteristic of specific inductive capacity worsened also by atomization of a crystal grain child although the decline in specific inductive capacity is small, for lamination.

[0008] And although specific inductive capacity was high what the dielectric porcelain which made PbTiO_3 (it may be hereafter indicated as PT) dissolve to PMN was known in order to raise specific inductive capacity, and also produced

this ingredient by the usual baking approach, since PT was dissolving completely to PMN, there was a problem that the temperature characteristic of specific inductive capacity was bad.

[0009] Moreover, although the approach of carrying out superfluous addition of the compounds, such as W, and forming core shell structure in a lead system perovskite type complex compound was reported by JP,5-290625,A or JP,5-238821,A in order to improve the temperature characteristic of specific inductive capacity, in order to obtain specific inductive capacity high in order for specific inductive capacity to fall in this case, particle size needed to be enlarged, and the lamination of a dielectric layer was difficult.

[0010] The temperature characteristic of specific inductive capacity aims at offering good dielectric porcelain like the barium titanate which has core shell structure, without expecting the multilayer capacitor with the good temperature characteristic further to a miniaturization and large-capacity-izing, and for this reason, specific inductive capacity falling so much in recent years, even if specific inductive capacity is larger than the specific inductive capacity of the barium titanate which has core shell structure and it atomizes the crystal grain child of dielectric porcelain to 0.2-1 micrometer.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The dielectric porcelain of this invention is dielectric porcelain which consists of a perovskite mold crystal grain child of 0.2-1.0 micrometers of mean diameters which contain Pb, nickel, Nb, and Ti at least as a metallic element, said perovskite mold crystal grain child consists of the core section and the shell section which encloses the perimeter, and the shell section has more Ti as said metallic element than the core section, and he exists.

[0012] Here, the core section and the shell section are $\text{Pb}(\text{nickel}1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O}_3$. PbTiO_3 Consisting of the solid solution is desirable. Moreover, such dielectric porcelain is $[(1-y)(1-x) \text{Pb}(\text{nickel}1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O}_3 \text{ and } x\text{PbTiO}_3]$ and $y\text{PbTiO}_3$ about the empirical formula by the mole ratio of the whole porcelain. When expressed, it is desirable for x to be 0.10 to 0.16, and for y to be 0.10-0.30.

[0013] Moreover, the core section is $\text{Pb}(\text{Mg}1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O}_3$. $\text{Pb}(\text{nickel}1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O}_3$ The solid solution and the shell section are $\text{Pb}(\text{Mg}1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O}_3$. $\text{Pb}(\text{nickel}1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O}_3$ PbTiO_3 Consisting of the solid solution is desirable. Such dielectric porcelain is $[(1-b)(1-a) \text{Pb}(\text{Mg}1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O}_3 \text{ and } a\text{Pb}(\text{nickel}1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O}_3]$ and $b\text{PbTiO}_3$ about the empirical formula by the mole ratio of the whole porcelain. When expressed, it is desirable for a to be 0.05 to 0.45, and for b to be 0.10-0.30. $\text{Pb}(\text{nickel}1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O}_3$ It may be indicated as PNN.

[0014]

[Function] In the dielectric materials of the PMN-PT system by the conventional calcinating method, in order to raise a porcelain consistency generally, 1000 degrees C or more are required for burning temperature, and since grain growth of a perovskite mold crystal grain child is seen at the time of baking, a perovskite mold crystal grain child's mean particle diameter becomes larger than at least 1 micrometer. For this reason, dielectric porcelain thickness was difficult for lamination 5 micrometers or less.

[0015] With the dielectric porcelain of this invention, a perovskite mold crystal grain child's diameter of average crystal grain can be made small with 0.2-1.0 micrometers, and thereby, when lamination of the dielectric porcelain can be carried out to the thickness of 5 micrometers or less and a multilayer capacitor is produced, while being able to improve electrostatic capacity, a miniaturization becomes possible.

[0016] Moreover, although a perovskite mold crystal grain child's mean particle diameter is as small as 0.2-1.0 micrometers, since the porcelain consistency is high, decline in the apparent specific inductive capacity by pore etc. is suppressed, the property of the ingredient itself is acquired, and specific inductive capacity becomes comparatively high. Moreover, although the rate that the surface area to the volume occupies when grain size becomes small becomes large, and specific inductive capacity becomes small somewhat when stress acts, the rate of a temperature change of specific inductive capacity becomes small, and the temperature characteristic of specific inductive capacity becomes good.

[0017] And a perovskite mold crystal grain child consists of the core section and the shell section which encloses the perimeter with the dielectric porcelain of this invention. In order to form the core shell structure to which Ti as a metallic element existed more mostly [the shell section] than the core section, and PT dissolved imperfectly to the PNN-PT particle, and the core shell structure in which PT dissolved imperfectly at the PMN-PNN particle, That on top of which the curve of the temperature characteristic of specific inductive capacity laid the curve by two kinds of PNN-PT from which PT concentration differs, The temperature characteristic of specific inductive capacity can improve by leaps and bounds from PMN-PT by the conventional calcinating method conjointly with the above-mentioned atomization, becoming what piled up the curve by PMN-PNN, and the curve of PMN-PNN-PT, and maintaining high specific inductive capacity.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The dielectric porcelain of this invention is dielectric porcelain which consists of a perovskite mold crystal grain child of 0.2-1.0 micrometers of mean diameters which contain Pb, nickel, Nb, and Ti at least as a metallic element, as shown in drawing 1 (a), it consists of the shell section 3 in which the perovskite mold crystal grain child 1 surrounds the core section 2 and its perimeter, and Ti as a metallic element exists more mostly [the shell section] than the core section. In addition, drawing 1 (a) is the mimetic diagram of porcelain, and drawing 1 (b) is the mimetic diagram of the perovskite mold crystal grain child 1 of drawing 1 (a).

[0019] As one gestalt of gestalt 1 dielectric porcelain, they are $[(1-y)(1-x)\text{Pb}(\text{nickel}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3\text{ and }x\text{PbTiO}_3]$ and $y\text{PbTiO}_3$ about the empirical formula according [the presentation of the whole porcelain] to the mole ratio of the whole porcelain for example. When expressed, x has 0.10 to 0.16, and the thing of 0.10-0.30 has y.

[0020] A perovskite mold crystal grain child needs to have the so-called core shell structure, and the dielectric porcelain of this gestalt needs to have further the core shell structure in which PT dissolved imperfectly in PNN-PT which dissolved completely. That is, PT concentration in the shell section 3 is higher than the core section 2. The dissolution conditions of PNN-PT and PT in the shell section 3 differ for every particle in many cases.

[0021] With the dielectric porcelain of this gestalt, the core section 2 and the shell section 3 may mainly consist of the solid solution of PNN and PT, and other elements may carry out minute amount dissolution. A metallic element Ti exists in the shell section 3 densely as compared with the core section 2.

[0022] With the dielectric porcelain of this invention, the particle PNN and PT carried out [the particle] full dissolution may exist. Especially the particle that carried out full dissolution has many cases of a particle.

[0023] As for especially the dielectric porcelain of this invention, for a mechanical strength and the improvement in dependability, it is desirable for relative density to be 97% or more 95% or more.

[0024] Moreover, for the dielectric porcelain of this invention, when the empirical formula by the mole ratio of the whole porcelain is expressed as $[(1-y)(1-x)\text{Pb}(\text{nickel}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3\text{ and }x\text{PbTiO}_3]$ and $y\text{PbTiO}_3$, x is 0.10 to 0.16, and y. It is desirable that it is 0.10-0.30. When there is less x than 0.10, the peak of the temperature characteristic curve by the configuration phase of the core section moves this to a low temperature side too much. It is for moving to an elevated-temperature side too much, when there is more x than 0.16. Moreover, it is for the peak of the temperature characteristic curve according [y] to the configuration phase of the shell section to move to a low temperature side too much, in being fewer than 0.10, and for y to move to an elevated-temperature side too much, in [than 0.30] more, and, in any case, the improvement effectiveness of the temperature characteristic of specific inductive capacity is because it is small.

[0025] PT powder whose mean particle diameter is 0.1-0.3 micrometers in order to manufacture the dielectric porcelain of this invention, The PNN powder or PbO powder whose mean particle diameter is 0.2-0.5 micrometers, and NiNb₂O₆ Full dissolution of the powder is first carried out by heat treatment. It grinds, the PNN-PT solid-solution powder whose mean particle diameter is 0.2-0.5 micrometers is produced, PT powder whose mean particle diameter is 0.1-0.3 micrometers is added further again, and it calcinates under pressures, such as hotpress baking and hydrostatic-pressure baking (HIP) between heat. In order to produce the dielectric porcelain of this invention at this time, the heat treatment conditions for dissolution are made into the temperature of 800-900 degrees C, and the holding time is made into 1 - 3 hours, and it is necessary to make the temperature of 700-900 degrees C, 50 or more MPas of pressures, and the holding time into 0.5 hours or more, and to make the conditions of pressurization baking into less than 10 hours from the point of the increment in a core shell particle number.

[0026] It is because dissolution does not progress completely but the peak of the temperature characteristic by the PNN-PT solid solution becomes low, when the heat treatment temperature for dissolution is lower than 800 degrees C, or when the holding time is shorter than 1 hour. Moreover, since grain growth takes place while a pyrochlore phase appears and the peak of the temperature characteristic becomes low, when higher than the heat treatment temperature of 900 degrees C, or when the holding time is longer than 3 hours, it is for the effectiveness of a next grinding stroke to fall.

[0027] It is because sintering becomes insufficient and the ingredient of high specific inductive capacity is not obtained, the case where the temperature of pressurization baking is lower than 700 degrees C, when firing time is shorter than 0.5 hours, and when a pressure is lower than 50MPa(s). Moreover, it is because dissolution of the PNN-PT solid solution and PT added later progresses too much and the temperature characteristic of specific inductive capacity worsens, when burning temperature is higher than 900 degrees C, or when firing time is long.

[0028] As other gestalten of the dielectric porcelain of gestalt 2 this invention, they are $[(1-b)(1-a)\text{Pb}(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3\text{ and }a\text{Pb}(\text{nickel}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3]$ and $b\text{PbTiO}_3$ about the empirical formula by the mole ratio of the whole porcelain. When expressed, a has 0.05 to 0.45, and the thing of 0.10-0.30 has b.

[0029] As shown in drawing 1 , a perovskite mold crystal grain child needs to have the so-called core shell structure,

and the dielectric porcelain of this gestalt also needs to have the core shell (Ti exists mainly in the shell section) structure in which PT dissolved imperfectly in PMN-PNN which dissolved completely. That is, PT concentration in the shell section is higher than the core section. The dissolution conditions of PMN-PNN and PT in the shell section differ for every particle in many cases.

[0030] The core section may mainly consist of the solid solution of PMN and PNN, and the element of Ti or others may carry out minute amount dissolution. The shell section may consist of PMN and the solid solution of PNN and PT, and other elements may carry out minute amount dissolution. A metallic element Ti hardly exists in the core section, but exists in it densely at the shell section.

[0031] With the dielectric porcelain of this invention, the particle PMN, and PNN and PT carried out [the particle] full dissolution may exist. Especially the particle that carried out full dissolution has many cases of a particle.

[0032] As for especially the dielectric porcelain of this invention, for a mechanical strength and the improvement in dependability, it is desirable for relative density to be 97% or more 95% or more.

[0033] Moreover, the dielectric porcelain of this invention is $[(1-b)(1-a)Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O_3 \text{ and } aPb(nickel^{1/3}Nb^{2/3})O_3]$ and $bPbTiO_3$ about the empirical formula by the mole ratio of the whole porcelain. When expressed, it is desirable for a to be 0.05 to 0.45, and for b to be 0.10-0.30. When fewer than 0.05, the peak of the temperature characteristic curve according [a] to PMN-PNN moves this to a low temperature side too much. It is for a to move to an elevated-temperature side too much, in [than 0.45] more. Moreover, it is for the peak of the temperature characteristic curve according [b] to PMN-PNN-PT to move to a low temperature side too much, in being fewer than 0.10, and for b to move to an elevated-temperature side too much, in [than 0.30] more, and, in any case, the improvement effectiveness of the temperature characteristic of specific inductive capacity is because it is small.

[0034] The PMN powder whose mean particle diameter is 0.2-0.5 micrometers in order to manufacture the dielectric porcelain of this invention, PNN powder or PbO powder, and NiNb 2O6 Full dissolution of the powder is first carried out by heat treatment, it grinds, the PMN-PNN solid-solution powder whose mean particle diameter is 0.2-0.5 micrometers is produced, and it calcinates under pressures, such as hotpress baking and hydrostatic-pressure baking (HIP) between heat, further with PT powder whose mean particle diameter is 0.1-0.3 micrometers. In order to produce the dielectric porcelain of this invention at this time, the heat treatment conditions for dissolution are made into the temperature of 800-900 degrees C, and the holding time is made into 3 hours from 1 hour, and it is necessary to make the temperature of 700-900 degrees C, 50 or more MPas of pressures, and the holding time into 0.5 hours or more, and to make the conditions of pressurization baking into less than 10 hours from the point of the increment in a core shell particle number.

[0035] It is because dissolution does not progress completely but the peak of the temperature characteristic by the PMN-PNN solid solution becomes low, when the heat treatment temperature for dissolution is lower than 800 degrees C, or when the holding time is shorter than 1 hour. Moreover, since grain growth takes place while a pyrochlore phase appears and the peak of the temperature characteristic becomes low, when higher than the heat treatment temperature of 900 degrees C, or when the holding time is longer than 3 hours, it is for the effectiveness of a next grinding stroke to fall.

[0036] It is because sintering becomes insufficient and the ingredient of high specific inductive capacity is not obtained, the case where the temperature of pressurization baking is lower than 700 degrees C, when firing time is shorter than 0.5 hours, and when a pressure is lower than 50MPa(s). Moreover, it is because dissolution of the PMN-PNN solid solution and PT progresses too much and the temperature characteristic of specific inductive capacity worsens, when burning temperature is higher than 900 degrees C, or when firing time is long.

[0037]

[Example]

The PbO powder (particle size of 0.2 micrometers) of example 1 marketing, and commercial NiNb 2O6 It mixes so that it may become the value x indicates powder (particle size of 0.15 micrometers), and commercial PT powder (particle size of 0.1 micrometers) to be to Table 1 in empirical formula $(1-x)PNN-xPT$ by the mole ratio, and it is ZrO2. It mixed with the ball mill using a ball.

[0038] It heat-treated by the temperature and time amount which put in this mixed powder into an alumina crucible, cover with an alumina plate, and are shown in Table 1, and the perfect solid-solution powder of PNN and PT was produced. Empirical formula by the mole ratio after carrying out coarse grinding of the obtained perfect solid-solution powder with an alumina mortar $(1-y(1-x))(PNN-xPT)$ - Commercial PT (particle size of 0.1 micrometers) is again added so that y may become the value shown in Table 1 in yPT , and it is ZrO2. The ball mill using a ball performed preferential grinding.

[0039] Press forming of this mixed powder was carried out by pressure 980MPa, and the disc-like Plastic solid with a

thickness [of about 2mm] and a diameter of about 10mm was acquired. Next, hotpress processing was carried out by the temperature which shows this Plastic solid in Table 1 in atmospheric air, the pressure, and time amount. Thus, the obtained sintered compact was made into the sample.

[0040] The porcelain consistency was measured by the Archimedes method and it expressed with relative density. Mean particle diameter and a consistency were shown in Table 2. moreover, the place which observed the cross section of the obtained sintered compact with the scanning electron microscope (SEM) -- the shape of crystal form -- abbreviation -- it was spherical. Moreover, it asked for the diameter of average crystal grain by the intercepting method.

[0041] Moreover, when X diffraction measurement (XRD) analyzed each sample, the peak of a perovskite mold oxide was checked for all. Moreover, by the sample of this invention, it turned out that the peak has breadth by the side whenever [angle-of-elevation / of a XRD spectrum], and the peak from the various crystals with which lattice constants differ very only has lapped. sample No. of Table 1 -- 3, 9, and the X diffraction measurement result of PMN were shown in drawing 2 .

[0042] With a transmission electron microscope (TEM) and the energy-dispersive-X-ray-spectroscopy equipment (EDX) of attachment in TEM, the crystal grain child checked whether it would have the core shell structure where the core section and the shell section consist of the PNN-PT solid solution from which Ti concentration differs, and the result was indicated to Table 2. Furthermore, as for this observation, PT concentration of the shell section is higher than the core section (Ti existing mostly), PT concentration varies for every particle and the core section and the shell section showed that particle size was [the whole particle] the PNN-PT solid solution by the particle 0.05 micrometers or less. Since a domain was looked at by the light field image, the shell section was the usual ferroelectric, and since the superlattice peak was observed by the electron diffraction pattern, it turned out that the core section is a relaxer ferroelectric. However, with an ingredient with the whole low PT concentration, the shell section may also become a relaxer ferroelectric.

[0043] Furthermore, evaluation of dielectric characteristics applied the In-Ga paste to the vertical side of the above-mentioned sample, was used as the electrode, and measured various dielectric characteristics. An LCR meter performs measurement and they are $f=1\text{kHz}$ of test frequencies, and applied-voltage 1Vrms . It carried out. The rate of change of the specific inductive capacity in the temperature requirement from -55 degrees C to 150 degrees C was measured to the specific inductive capacity in a room temperature, and a pan.

[0044] The rate TCC of a temperature change of specific inductive capacity (%) is KT about the specific inductive capacity of T degrees C. When it carried out and specific inductive capacity of 25 degrees C was set to $K25$, it asked by $x(KT-K25) 100 / K25$. The specific inductive capacity in 25 degrees C and specific inductive capacity (-25 degrees C and 85 degrees C) of the rate of a temperature change were indicated to Table 2, and the rate of a temperature change of the specific inductive capacity of sample No.3 (%) was indicated to drawing 3 . The result of PMN was also shown in drawing 3 . In PMN, although specific inductive capacity is high, it is understood that the temperature characteristic is bad.

[0045]

[Table 1]

試料 No.	x モル%	y モル%	熱処理条件		加圧焼成条件		
			温度 ℃	時間 h	温度 ℃	時間 h	圧力 MPa
1	13	20	900	2	700	5	150
2	13	20	900	2	750	5	150
3	13	20	900	2	800	5	150
4	13	20	800	2	800	5	150
5	5	30	800	2	700	5	150
6	5	30	800	2	800	5	150
7	16	10	800	2	700	5	150
8	16	10	800	2	800	5	150
• 9	13	20	800	2	1000	5	150

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0046]

[Table 2]

試料 No.	37-Shell 構造の 有無	焼結体 平均粒径 μm	相対 密度 %	25℃での 比誘電率	比誘電率の温度変化率%	
					-25 ℃	85 ℃
1	有	0.26	95.6	3653	+7.0	-17.9
2	有	0.39	96.8	3761	+3.3	-8.4
3	有	0.51	97.4	4006	-0.9	-0.7
4	有	0.94	98.9	3525	-3.5	+1.6
5	有	0.23	95.5	3564	+2.3	-15.6
6	有	0.46	95.4	3892	-1.3	-5.1
7	有	0.32	96.3	4265	-2.5	-10.4
8	有	0.58	95.1	4619	-5.1	+1.3
* 9	無	1.84	99.1	9518	-61.2	-41.8

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0047] As Table 1, Table 2 and drawing 1 thru/or drawing 3 show, a porcelain consistency is 95% or more, and the mean particle diameter of a crystal of the sample of this invention produced by hotpress processing under certain conditions is 0.2-1.0 micrometers. Furthermore, it has a with a specific inductive capacity of 3500 or more high dielectric constant, and to the rates of a temperature change of the specific inductive capacity in the temperature requirement from -25 degrees C to 85 degrees C being less than +10% and less than -20%, in the example of a comparison, although specific inductive capacity is very a high dielectric constant about in 9500, specific inductive capacity (-25 degrees C and 85 degrees C) of the rates of a temperature change are -61.2% and -41.8%, respectively, and it turns out that they are large. And in this constituent, maximum with a rate of change of -25 degrees C - 85 degrees C of the minimum value was as large as about -70% about +40%.

[0048] The PMN powder (particle size of 0.2 micrometers) of example 2 marketing, commercial PbO powder (particle size of 0.2 micrometers), and commercial NiNb 2O6 It mixed so that it might become the value a indicates powder (particle size of 0.15 micrometers) to be to Table 3 in empirical formula (1-a) PMN-aPNN by the mole ratio, and it mixed with the ball mill using ZrO2 ball.

[0049] It heat-treated by the temperature and time amount which put in this mixed powder into an alumina crucible, cover with an alumina plate, and are shown in Table 3, and the perfect solid-solution powder of PMN and PNN was produced.

[0050] Empirical formula by the mole ratio after carrying out coarse grinding of the obtained perfect solid-solution powder with an alumina mortar (1-b (1-a)) (PMN-aPNN) - Commercial PT (particle size of 0.1 micrometers) is added so that b may become the value shown in Table 3 in bPT, and it is ZrO2. The ball mill using a ball performed preferential grinding.

[0051] Press forming of this mixed powder was carried out by pressure 980MPa, and the disc-like Plastic solid with a thickness [of about 2mm] and a diameter of about 10mm was acquired. Next, hotpress processing was carried out by the temperature which shows this Plastic solid in Table 3 in atmospheric air, the pressure, and time amount. Thus, the obtained sintered compact was made into the sample.

[0052] The porcelain consistency was measured by the Archimedes method and it expressed with relative density. Mean particle diameter and a consistency were shown in Table 4. moreover, the place which observed the cross section of the obtained sintered compact with the scanning electron microscope (SEM) -- the shape of crystal form -- abbreviation -- it was spherical. Moreover, it asked for the diameter of average crystal grain by the intercepting method.

[0053] Moreover, when X diffraction measurement (XRD) analyzed each sample, the peak of a perovskite mold oxide was checked for all. Moreover, by the sample of this invention, it turned out that the peak has breadth by the side whenever [angle-of-elevation / of a XRD spectrum], and the peak from the various crystals with which lattice constants differ very only has lapped. sample No. of Table 3 -- 11, 18, and the X diffraction measurement result of PMN were shown in drawing 4 .

[0054] With a transmission electron microscope (TEM) and the energy-dispersive-X-ray-spectroscopy equipment (EDX) of attachment in TEM, the PMN-PNN solid solution and the shell section checked whether it would have the core shell structure which consists of the PMN-PNN-PT solid solution, and the crystal grain child indicated [the core section] the result to Table 4. Furthermore, PT concentration of the shell section varies for every particle, and this observation showed that particle size was [the whole particle] the PMN-PNN-PT solid solution by the particle 0.05

micrometers or less. Since the superlattice peak was observed by the electron diffraction pattern, the core section and the shell section were found by that it is a relaxer ferroelectric. However, with an ingredient with the whole high PT concentration, the shell section may become the usual ferroelectric which has a ferroelectric domain.

[0055] Furthermore, evaluation of dielectric characteristics applied the In-Ga paste to the vertical side of the above-mentioned sample, was used as the electrode, and measured various dielectric characteristics. An LCR meter performs measurement and they are $f=1\text{ kHz}$ of test frequencies, and applied-voltage $1V_{rms}$. It carried out. The rate of change of the specific inductive capacity in the temperature requirement from -55 degrees C to 150 degrees C was measured to the specific inductive capacity in a room temperature, and a pan.

[0056] The rate TCC of a temperature change of specific inductive capacity (%) is KT about the specific inductive capacity of $T\text{ degrees C}$. When it carried out and specific inductive capacity of 25 degrees C was set to $K25$, it asked by $x(KT-K25) 100 / K25$. The specific inductive capacity in 25 degrees C and specific inductive capacity (-25 degrees C and 85 degrees C) of the rate of a temperature change were indicated to Table 4, and the rate of a temperature change of the specific inductive capacity of sample No.11 (%) was indicated to drawing 5. The result of PMN was also shown in drawing 5. Although PMN is high specific inductive capacity, it is understood that the temperature characteristic is bad.

[0057]

[Table 3]

試料 No.	a モル%	b モル%	熱処理条件		加圧焼成条件		
			温度 ℃	時間 h	温度 ℃	時間 h	圧力 MPa
10	26	20	800	2	700	5	150
11	26	20	800	2	750	5	150
12	26	20	800	2	800	5	150
13	26	20	900	2	800	5	150
14	5	10	800	2	700	5	150
15	5	10	800	2	800	5	150
16	45	30	800	2	700	5	150
17	45	30	800	2	800	5	150
* 18	26	20	800	2	1000	5	150

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0058]

[Table 4]

試料 No.	17-Shell 構造の 有無	焼結体 平均粒径 μm	相対 密度 %	25℃での 比誘電率	比誘電率の温度変化率%	
					-25 ℃	85 ℃
10	有	0.23	95.1	4513	+0.2	-8.1
11	有	0.42	96.3	4638	-5.3	+2.5
12	有	0.58	98.5	4054	-9.8	+11.4
13	有	0.98	99.1	5286	+4.8	+10.7
14	有	0.27	95.3	5925	-2.3	+5.3
15	有	0.52	95.1	6438	-21.3	+0.8
16	有	0.31	96.1	3693	+6.1	-18.3
17	有	0.61	95.5	3871	+3.1	+5.3
* 18	無	1.99	99.8	13501	-80.3	-62.8

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0059] As Table 3, Table 4 and drawing 4 thru/or drawing 5 show, a porcelain consistency is 95% or more, and the mean particle diameter of a crystal of the sample of this invention produced by hotpress processing under certain conditions is 0.2-1.0 micrometers. It has a with a specific inductive capacity of 3500 or more high dielectric constant.

Furthermore, moreover, the rate of a temperature change of the specific inductive capacity in the temperature requirement from -25 degrees C to 85 degrees C + To being less than 15% and less than -25%, in the example of a comparison, although specific inductive capacity is very a high dielectric constant, about with 13000 - The rates of a temperature change of the specific inductive capacity in a temperature requirement (25 degrees C and 85 degrees C) were -80.3% and -62.8%, respectively, and, moreover, the minimum value of maximum with a rate [of a temperature change] of -25 degrees C - 85 degrees C was as large as about -80% about +60%.

[0060]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, although a perovskite mold crystal grain child's mean particle diameter is as small as 0.2-1.0 micrometers, the dielectric porcelain of this invention has high specific inductive capacity, and since it has core shell structure, the temperature characteristic is excellent, and it can be widely applied to electronic parts, such as a stacked type ceramic condenser.

[Translation done.]

* NOTICES *

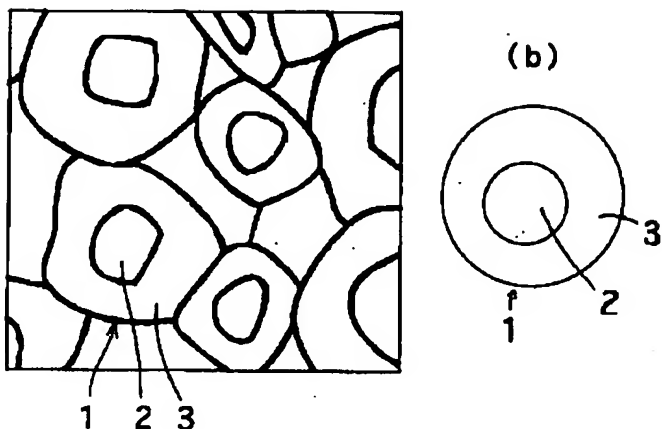
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

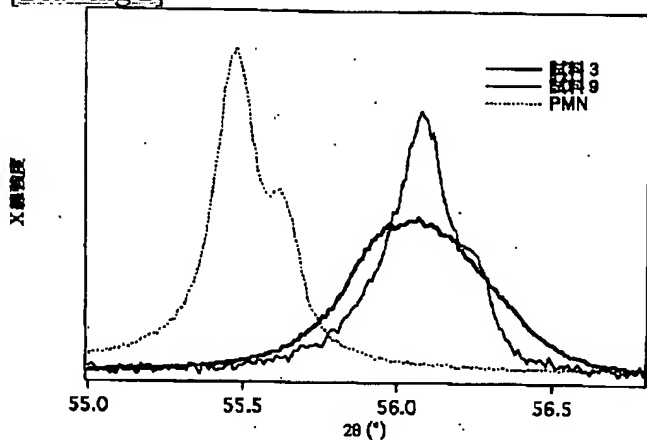
DRAWINGS

[Drawing 1]

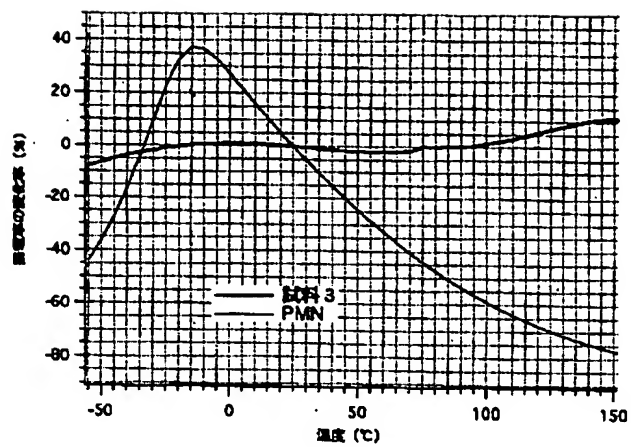
(a)



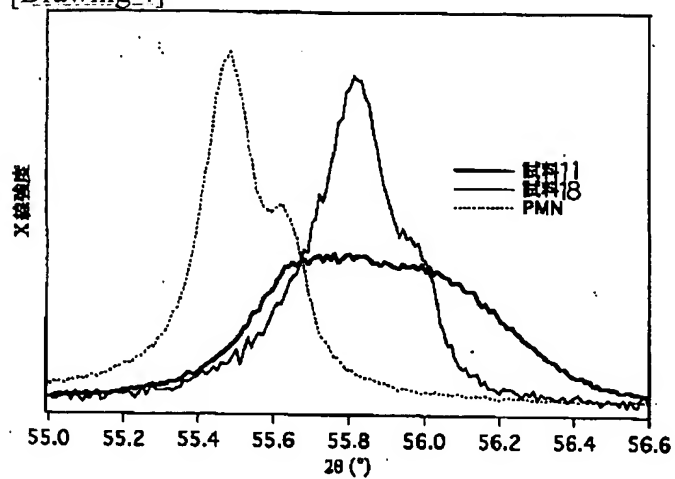
[Drawing 2]



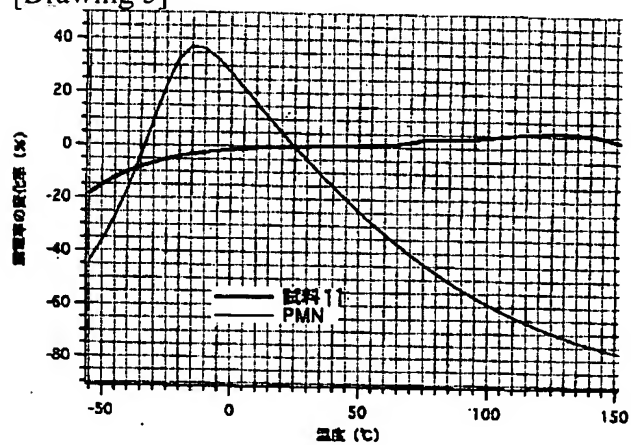
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209173

(43) 公開日 平成11年(1999) 8 月 3 日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 4 B 35/46

C 0 4 B 35/46

H

H 0 1 B 3/12

3 0 1

H 0 1 B 3/12

3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-11552

(22) 出願日

平成10年(1998) 1 月 23 日

(71) 出願人

000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町 6 番地

(72) 発明者

見島 常雄

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株

式会社総合研究所内

(72) 発明者

神垣 耕世

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株

式会社総合研究所内

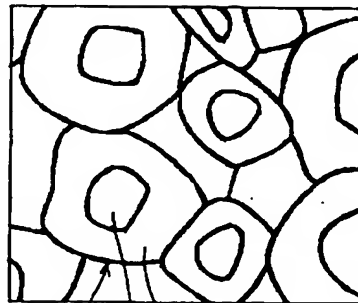
(54) 【発明の名称】 誘電体磁器

(57) 【要約】

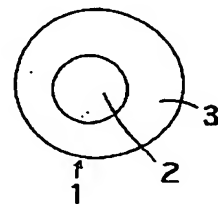
【課題】 結晶粒子を微粒子化した場合でも比誘電率が大きく、かつ比誘電率の温度特性が良好な誘電体磁器を提供する。

【解決手段】 金属元素として少なくとも P b、N i、N b および T i を含有する平均粒径 0. 2 ~ 1. 0 μ m のペロブスカイト型結晶粒子 1 からなる誘電体磁器であって、ペロブスカイト型結晶粒子 1 がコア部 2 とその周囲を取り囲むシェル部 3 とからなり、金属元素としての T i がコア部 2 よりもシェル部 3 に多く存在するものである。ここで、コア部 2 およびシェル部 3 が P b (N i _{1/3} N b _{2/3}) O ₃ と P b T i O ₃ との固溶体からなることが望ましい。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素として少なくともPb、Ni、NbおよびTiを含有する平均粒径0.2～1.0μmのペロブスカイト型結晶粒子からなる誘電体磁器であって、前記ペロブスカイト型結晶粒子がコア部とその周囲を取り囲むシェル部とからなり、前記金属元素としてのTiがコア部よりもシェル部に多く存在することを特徴とする誘電体磁器。

【請求項2】コア部およびシェル部がPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃とPbTiO₃との固溶体からなることを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器。

【請求項3】コア部がPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃とPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃の固溶体、シェル部がPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃とPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃とPbTiO₃との固溶体からなることを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器。

【請求項4】磁器全体のモル比による組成式を(1-y){(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃·xPbTiO₃}·yPbTiO₃と表わしたとき、xが0.10～0.16、yが0.10～0.30であることを特徴とする請求項1または2記載の誘電体磁器。

【請求項5】磁器全体のモル比による組成式を(1-b){(1-a)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃·aPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃}·bPbTiO₃と表わしたとき、aが0.05～0.45、bが0.10～0.30であることを特徴とする請求項1または3記載の誘電体磁器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電体磁器に関するものであり、誘電率の温度変化率が小さい積層セラミックコンデンサ等に用いられるペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器に関するものである。

【0002】

【従来技術】一般に、コンデンサなどに使用される誘電体材料には、高い比誘電率が要求されることは勿論のこと、誘電損失が小さく、比誘電率の温度特性が良好であり、直流電圧に対する誘電特性の依存性が小さい等の種々の要求を満足させる必要がある。

【0003】一方、近年、電子機器の小型化、高性能化に伴い、コンデンサ等の電子部品の小型化、大容量化の要求が高まってきている。このような要求に応えるために、積層セラミックコンデンサ(MLC)においては、誘電体層を薄層化することにより静電容量を高めると共に、小型化を図る必要が生じている。誘電体層を薄層化するためには誘電体層を構成する結晶粒子の粒径を小さくする必要があるが、公知の誘電体材料であるチタン酸バリウム(BaTiO₃)系材料では、粒径を小さくすると比誘電率が低下するので層数を増やすことで大容量化が図られている。

【0004】温度特性が良好な誘電体磁器としてはジルコニアなどを添加したコアーシェル構造を有するチタン酸バリウム系材料が知られており、添加物による粒成長抑制効果により結晶の平均粒径が1μm以下で、-25℃～85℃の範囲で±10%以内の小さな温度変化率を示す、温度特性のよい誘電体磁器が作製されている。しかしながら、これらの材料では比誘電率が約3000と小さく、薄層化のための結晶粒子の微粒化により、比誘電率がさらに低下する。

【0005】一方、2種以上の金属からなる複合ペロブスカイト酸化物であるPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(以下、PMNと記載することもある)は室温で10000を超える大きな比誘電率を有するため、コンデンサ材料として有用であることが知られている。この材料は通常の焼成では1000℃以上の温度で焼成した場合に緻密となる材料で、比誘電率の高い材料を作製することができる。

【0006】ペロブスカイト複合酸化物を用いた比誘電率の温度変化率の小さい材料としては、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃にWO₃を過剰に添加したり(特開平5-290625号公報)、鉛系複合化合物の化学量論組成に対してPb化合物やMgなどの金属化合物を過剰に添加する(特開平5-238821号公報)ことにより、コアーシェル構造を形成する方法があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃系誘電体磁器は、比誘電率の温度特性が悪い(比誘電率の温度変化率が-25～85℃の範囲で数10%)という問題点があった。さらに、薄層化のため結晶粒子の微粒化によっても比誘電率の低下は小さいが、比誘電率の温度特性が悪くなるという問題があった。

【0008】そして、比誘電率を向上させるために、PMNにPbTiO₃(以下、PTと記載することもある)を固溶させた誘電体磁器も知られているが、この材料も、通常の焼成方法で作製したものでは比誘電率が高いが、PMNにPTが完全に固溶しているため、比誘電率の温度特性が悪いという問題があった。

【0009】また、特開平5-290625号公報や特開平5-238821号公報では、比誘電率の温度特性を改善するために鉛系複合ペロブスカイト化合物にWなどの化合物を過剰添加し、コアーシェル構造を形成する方法が報告されているが、この場合には比誘電率が低下するために、高い比誘電率を得るためには粒径を大きくする必要があり、誘電体層の薄層化が困難であった。

【0010】近年においては、温度特性が良好な積層コンデンサをさらに小型化、大容量化することが望まれており、このため、比誘電率がコアーシェル構造を有するチタン酸バリウムの比誘電率より大きく、誘電体磁器の

結晶粒子を0.2~1 μ mに微粒子化してもそれほど比誘電率が低下することなく、比誘電率の温度特性がコア-シェル構造を有するチタン酸バリウムと同様に良好な誘電体磁器を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の誘電体磁器は、金属元素として少なくともPb、Ni、NbおよびTiを含有する平均粒径0.2~1.0 μ mのペロブスカイト型結晶粒子からなる誘電体磁器であって、前記ペロブスカイト型結晶粒子がコア部とその周囲を取り囲むシェル部とからなり、前記金属元素としてのTiがコア部よりもシェル部に多く存在するものである。

【0012】ここで、コア部およびシェル部が $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ と $PbTiO_3$ との固溶体からなることが望ましい。また、このような誘電体磁器は、磁器全体のモル比による組成式を $(1-y)[(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot xPbTiO_3] \cdot yPbTiO_3$ と表わしたとき、xが0.10~0.16、yが0.10~0.30であることが望ましい。

【0013】また、コア部が $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ と $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の固溶体、シェル部が $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ と $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ と $PbTiO_3$ との固溶体からなることが望ましい。このような誘電体磁器は、磁器全体のモル比による組成式を $(1-b)[(1-a)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot aPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3] \cdot bPbTiO_3$ と表わしたとき、aが0.05~0.45、bが0.10~0.30であることが望ましい。Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃はPNNと記載することもある。

【0014】

【作用】従来の焼成法によるPMN-PT系の誘電体材料においては、一般に磁器密度を高めるため、焼成温度は1000℃以上が必要であり、焼成時にペロブスカイト型結晶粒子の粒成長が見られるため、ペロブスカイト型結晶粒子の平均粒径は少なくとも1 μ mより大きくなる。このため、誘電体磁器厚みが5 μ m以下の薄層化は困難であった。

【0015】本発明の誘電体磁器では、ペロブスカイト型結晶粒子の平均結晶粒径を0.2~1.0 μ mと小さくすることができ、これにより、誘電体磁器を厚み5 μ m以下に薄層化することができ、積層コンデンサを作製した場合には、静電容量を向上できると共に、小型化が可能となる。

【0016】また、ペロブスカイト型結晶粒子の平均粒径が0.2~1.0 μ mと小さいが、磁器密度が高いため、ポア等による見掛け上の比誘電率の低下が抑えられ、材料そのものの特性が得られ、比誘電率が比較的高くなる。また、粒子サイズが小さくなることにより体積に対する表面積の占める割合が大きくなり、応力が作用

することにより、比誘電率が多少小さくなるが、比誘電率の温度変化率は小さくなり、比誘電率の温度特性は良好となる。

【0017】そして、本発明の誘電体磁器では、ペロブスカイト型結晶粒子がコア部とその周囲を取り囲むシェル部からなり、金属元素としてのTiがコア部よりもシェル部に多く存在し、PNN-PT粒子にPTが不完全に固溶したコア-シェル構造や、PMN-PNN粒子にPTが不完全に固溶したコア-シェル構造を形成するため、比誘電率の温度特性のカーブは、PT濃度の異なる2種類のPNN-PTによるカーブを重ね合せたものや、PMN-PNNによるカーブとPMN-PNN-PTのカーブを重ね合せたものとなり、高い比誘電率を保ったまま、上記微粒子化と相まって従来の焼成法によるPMN-PTより比誘電率の温度特性が飛躍的に向上できる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の誘電体磁器は、金属元素として少なくともPb、Ni、NbおよびTiを含有する平均粒径0.2~1.0 μ mのペロブスカイト型結晶粒子からなる誘電体磁器であって、図1(a)に示すように、ペロブスカイト型結晶粒子1がコア部2とその周囲を取り囲むシェル部3からなり、金属元素としてのTiがコア部よりもシェル部に多く存在するものである。尚、図1(a)は磁器の模式図、図1(b)は、図1(a)のペロブスカイト型結晶粒子1の模式図である。

【0019】形態1

誘電体磁器の一形態としては、例えば、磁器全体の組成が、磁器全体のモル比による組成式を $(1-y)[(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot xPbTiO_3] \cdot yPbTiO_3$ と表わしたとき、xが0.10~0.16、yが0.10~0.30のものがある。

【0020】この形態の誘電体磁器はペロブスカイト型結晶粒子がいわゆるコア-シェル構造を有するものであり、完全に固溶したPNN-PTにさらにPTが不完全に固溶したコア-シェル構造を有している必要がある。即ち、シェル部3におけるPT濃度がコア部2よりも高いのである。シェル部3におけるPNN-PTとPTの固溶状態は、粒子ごとに異なる場合が多い。

【0021】この形態の誘電体磁器では、コア部2もシェル部3も主にPNNとPTの固溶体からなり、その他の元素が微量固溶する場合もある。金属元素Tiは、コア部2に比較してシェル部3に密に存在する。

【0022】本発明の誘電体磁器では、PNNとPTが完全固溶した粒子が存在する場合がある。完全固溶した粒子は特に微粒子の場合が多い。

【0023】本発明の誘電体磁器は、機械的強度および信頼性向上のためには相対密度が95%以上、特に97%以上であることが望ましい。

【0024】また、本発明の誘電体磁器は、磁器全体の

モル比による組成式を $(1-y) [(1-x) Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot xPbTiO_3] \cdot yPbTiO_3$ と表わしたとき、 x が $0.10 \sim 0.16$ 、 y が $0.10 \sim 0.30$ であることが望ましい。これは、 x が 0.10 よりも少ない場合にはコア部の構成相による温度特性カーブのピークが低温側に移動しすぎ、 x が 0.16 よりも多い場合には高温側に移動しすぎるためであり、また、 y が 0.10 よりも少ない場合にはシェル部の構成相による温度特性カーブのピークが低温側に移動しすぎ、 y が 0.30 よりも多い場合には高温側に移動しすぎるためであり、いずれの場合も比誘電率の温度特性の向上効果が小さいからである。

【0025】本発明の誘電体磁器を製造するには、例えば、平均粒径が $0.1 \sim 0.3 \mu m$ の PT 粉末と、平均粒径が $0.2 \sim 0.5 \mu m$ の PNN 粉末もしくは PbO 粉末と $NiNb_2O_6$ 粉末を先ず熱処理により完全固溶させ、粉碎を行い平均粒径が $0.2 \sim 0.5 \mu m$ の PNN-PT 固溶体粉を作製し、さらに、平均粒径が $0.1 \sim 0.3 \mu m$ の PT 粉末を再度添加し、ホットプレス焼成、熱間静水圧焼成 (HIP) 等の圧力下で焼成を行

う。このとき、本発明の誘電体磁器を作製するためには、固溶のための熱処理条件を温度 $800 \sim 900^\circ C$ 、保持時間を $1 \sim 3$ 時間とし、加圧焼成の条件を温度 $700 \sim 900^\circ C$ 、圧力 $50 MPa$ 以上、保持時間を 0.5 時間以上とし、コア-シェル粒子数の増加という点から 10 時間以内とする必要がある。

【0026】固溶の為の熱処理温度が $800^\circ C$ よりも低い場合や保持時間が 1 時間よりも短い場合には完全に固溶が進まず、PNN-PT 固溶体による温度特性のピークが低くなるからである。また、熱処理温度 $900^\circ C$ よりも高い場合や保持時間が 3 時間より長い場合にはパイロクロア相が出現し、温度特性のピークが低くなると共に、粒成長が起こるため、後の粉碎行程の効率が低下するためである。

【0027】加圧焼成の温度が $700^\circ C$ よりも低い場合や、焼成時間が 0.5 時間より短い場合、また圧力が $50 MPa$ よりも低い場合には焼結不足となり、高い比誘電率の材料が得られないからである。また、焼成温度が $900^\circ C$ よりも高い場合や、焼成時間が長い場合は PNN-PT 固溶体と後から添加した PT の固溶が進みす

ぎ、比誘電率の温度特性が悪くなるからである。

【0028】形態 2

本発明の誘電体磁器の他の形態としては、磁器全体のモル比による組成式を $(1-b) [(1-a) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot aPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3] \cdot bPbTiO_3$ と表わしたとき、 a が $0.05 \sim 0.45$ 、 b が $0.10 \sim 0.30$ のものがある。

【0029】この形態の誘電体磁器も、図 1 に示したようにペロブスカイト型結晶粒子がいわゆるコア-シェル構造を有するものであり、完全に固溶した PMN-PN

N に PT が不完全に固溶した (Ti が主としてシェル部に存在する) コア-シェル構造を有している必要がある。即ち、シェル部における PT 濃度がコア部よりも高いのである。シェル部における PMN-PNN と PT の固溶状態は、粒子ごとに異なる場合が多い。

【0030】コア部は主に PMN と PNN の固溶体からなり、Ti やその他の元素が微量固溶する場合もある。シェル部は PMN と PNN と PT の固溶体からなるもので、他の元素が微量固溶する場合もある。金属元素 Ti は、コア部には殆ど存在せず、シェル部に密に存在する。

【0031】本発明の誘電体磁器では、PMN と PNN と PT が完全固溶した粒子が存在する場合がある。完全固溶した粒子は特に微粒子の場合が多い。

【0032】本発明の誘電体磁器は、機械的強度および信頼性向上のためには相対密度が 95% 以上、特に 97% 以上であることが望ましい。

【0033】また、本発明の誘電体磁器は、磁器全体のモル比による組成式を $(1-b) [(1-a) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot aPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3] \cdot bPbTiO_3$ と表わしたとき、 a が $0.05 \sim 0.45$ 、 b が $0.10 \sim 0.30$ であることが望ましい。これは、 a が 0.05 よりも少ない場合には PMN-PNN による温度特性カーブのピークが低温側に移動しすぎ、 a が 0.45 よりも多い場合には高温側に移動しすぎるためであり、また、 b が 0.10 よりも少ない場合には PMN-PNN-PT による温度特性カーブのピークが低温側に移動しすぎ、 b が 0.30 よりも多い場合には高温側に移動しすぎるためであり、いずれの場合も比誘電率の温度特性の向上効果が小さいからである。

【0034】本発明の誘電体磁器を製造するには、例えば、平均粒径が $0.2 \sim 0.5 \mu m$ の PMN 粉末と、PNN 粉末もしくは PbO 粉末と $NiNb_2O_6$ 粉末を先ず熱処理により完全固溶させ、粉碎を行い平均粒径が $0.2 \sim 0.5 \mu m$ の PMN-PNN 固溶体粉を作製し、さらに、平均粒径が $0.1 \sim 0.3 \mu m$ の PT 粉末と共にホットプレス焼成、熱間静水圧焼成 (HIP) 等の圧力下で焼成を行う。このとき、本発明の誘電体磁器を作製するためには、固溶のための熱処理条件を温度 $800 \sim 900^\circ C$ 、保持時間を 1 時間から 3 時間とし、加圧焼成の条件を温度 $700 \sim 900^\circ C$ 、圧力 $50 MPa$ 以上、保持時間を 0.5 時間以上とし、コア-シェル粒子数の増加という点から 10 時間以内とする必要がある。

【0035】固溶の為の熱処理温度が $800^\circ C$ よりも低い場合や保持時間が 1 時間よりも短い場合には完全に固溶が進まず、PMN-PNN 固溶体による温度特性のピークが低くなるからである。また、熱処理温度 $900^\circ C$ よりも高い場合や保持時間が 3 時間より長い場合にはパイロクロア相が出現し、温度特性のピークが低くなる

と共に、粒成長が起こるため、後の粉碎行程の効率が低下するためである。

【0036】加圧焼成の温度が700℃よりも低い場合や、焼成時間が0.5時間より短い場合、また圧力が50MPaよりも低い場合には焼結不足となり、高い比誘電率の材料が得られないからである。また、焼成温度が900℃よりも高い場合や、焼成時間が長い場合はPMN-PNN固溶体とPTの固溶が進みすぎ、比誘電率の温度特性が悪くなるからである。

【0037】

【実施例】

実施例1

市販のPbO粉末（粒径0.2μm）と市販のNiNb₂O₆粉末（粒径0.15μm）と市販のPT粉末（粒径0.1μm）をモル比による組成式(1-x)PNN-xPTにおいてxが表1に示す値となるように混合し、ZrO₂ボールを用いたボールミルで混合を行った。

【0038】この混合粉をアルミナるつぼ中に入れ、アルミナ板で蓋をし表1に示す温度、時間で熱処理を行いPNNとPTの完全固溶体粉を作製した。得られた完全固溶体粉をアルミナ乳鉢で粗粉碎した後、モル比による組成式(1-y)((1-x)PNN-xPT)-yPTにおいてyが表1に示す値となるように市販のPT（粒径0.1μm）を再度加え、ZrO₂ボールを用いたボールミルで混合粉碎を行った。

【0039】この混合粉を圧力980MPaでプレス成形し、厚み約2mm、直径約10mmの円板状成形体を得た。次にこの成形体を、大気中において、表1に示す温度、圧力、時間でホットプレス処理した。このようにして得られた焼結体を試料とした。

【0040】磁器密度をアルキメデス法により測定し、相対密度で表わした。平均粒径および密度を表2に示した。また、得られた焼結体の断面を走査電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、結晶形状は略球状であった。また、インターセプト法で平均結晶粒径を求めた。

【0041】また、各試料についてX線回折測定(XRD)により分析を行ったところ、いずれもペロブスカイ

ト型酸化物のピークが確認された。また、本発明の試料ではXRDスペクトルの高角度側ではピークが広がりを持っており、格子定数が極わずかに異なる多種の結晶からのピークが重なっていることがわかった。表1の試料No. 3、9およびPMNのX線回折測定結果を図2に示した。

【0042】透過電子顕微鏡(TEM)およびTEMに付属のエネルギー分散型X線分光装置(EDX)により、結晶粒子が、コア部、シェル部がTi濃度の異なるPNN-PT固溶体からなるコア-シェル構造を有しているか確認し、その結果を表2に記載した。さらに、この観察から、コア部よりもシェル部のPT濃度が高く(Tiが多く存在し)、コア部、シェル部ともにPT濃度は粒子ごとにばらついており、粒径が0.05μm以下の粒子では粒子全体がPNN-PT固溶体であることがわかった。明視野像にドメインが見られることから、シェル部は通常の強誘電体であり、電子回折像に超格子ピークが観察されることから、コア部はリラクサー強誘電体であることがわかった。ただし、全体のPT濃度が低い材料ではシェル部もリラクサー強誘電体になる場合もある。

【0043】さらに、誘電特性の評価は、上記試料の上下面にIn-Gaペーストを塗布して電極とし、各種誘電特性の測定を行った。測定はLCRメーターによって行い、測定周波数f=1kHz、印加電圧1Vrmsとした。室温での比誘電率、さらに-55℃から150℃までの温度範囲での比誘電率の変化率を測定した。

【0044】比誘電率の温度変化率TCC(%)は、T℃の比誘電率をK_Tとし、25℃の比誘電率をK₂₅とした時、(K_T-K₂₅)×100/K₂₅で求めた。25℃における比誘電率および-25℃と85℃での比誘電率の温度変化率を表2に記載し、試料No. 3の比誘電率の温度変化率(%)を図3に記載した。図3にPMNの結果も示した。PMNでは比誘電率は高いが温度特性が悪いことがわかる。

【0045】

【表1】

試料 No.	x モル%	y モル%	熱処理条件		加圧焼成条件		
			温度 ℃	時間 h	温度 ℃	時間 h	圧力 MPa
1	13	20	900	2	700	5	150
2	13	20	900	2	750	5	150
3	13	20	900	2	800	5	150
4	13	20	800	2	800	5	150
5	5	30	800	2	700	5	150
6	5	30	800	2	800	5	150
7	16	10	800	2	700	5	150
8	16	10	800	2	800	5	150
* 9	13	20	800	2	1000	5	150

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0046】

【表2】

試料 No.	コ-フェル 構造の 有無	焼結体 平均粒径 μm	相対 密度 %	25℃での 比誘電率	比誘電率の温度変化率%	
					-25℃	85℃
1	有	0.26	95.6	3653	+7.0	-17.9
2	有	0.39	96.8	3761	+3.3	-8.4
3	有	0.51	97.4	4006	-0.9	-0.7
4	有	0.94	98.9	3525	-3.5	+1.6
5	有	0.23	95.5	3564	+2.3	-15.6
6	有	0.46	95.4	3892	-1.3	-5.1
7	有	0.32	96.3	4265	-2.5	-10.4
8	有	0.58	95.1	4619	-5.1	+1.3
* 9	無	1.84	99.1	9518	-61.2	-41.8

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0047】表1、表2および図1乃至図3より判るように、一定の条件下におけるホットプレス処理により作製した本発明の試料は、磁器密度が95%以上で、かつ、結晶の平均粒径が0.2~1.0μmである。さらに、比誘電率3500以上の高誘電率を有し、また、-25℃から85℃までの温度範囲での比誘電率の温度変化率は、+10%未満、かつ、-20%未満であるのに対して、比較例では比誘電率は9500程度と非常に高誘電率であるものの、-25℃と85℃の比誘電率の温度変化率はそれぞれ-61.2%、-41.8%であり、大きいことが判る。しかも、この組成物では、-25℃~85℃の変化率の最大値が+40%程度、最小値が-70%程度と大きかった。

【0048】実施例2

市販のPMN粉末（粒径0.2μm）と市販のPbO粉末（粒径0.2μm）と市販のNiNb₂O₆粉末（粒径0.15μm）をモル比による組成式（1-a）PMN-aPNNにおいてaが表3に示す値となるように混合し、ZrO₂ボールを用いたボールミルで混合を行った。

【0049】この混合粉をアルミナるつぼ中に入れ、ア

ルミナ板で蓋をし表3に示す温度、時間で熱処理を行いPMNとPNNの完全固溶体粉を作製した。

【0050】得られた完全固溶体粉をアルミナ乳鉢で粗粉砕した後、モル比による組成式（1-b）（（1-a）PMN-aPNN）-bPTにおいてbが表3に示す値となるように市販のPT（粒径0.1μm）を加え、ZrO₂ボールを用いたボールミルで混合粉砕を行った。

【0051】この混合粉を圧力980MPaでプレス成形し、厚み約2mm、直径約10mmの円板状成形体を得た。次にこの成形体を、大気中において、表3に示す温度、圧力、時間でホットプレス処理した。このようにして得られた焼結体を試料とした。

【0052】磁器密度をアルキメデス法により測定し、相対密度で表わした。平均粒径および密度を表4に示した。また、得られた焼結体の断面を走査電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、結晶形状は略球状であった。また、インターセプト法で平均結晶粒径を求めた。

【0053】また、各試料についてX線回折測定（XRD）により分析を行ったところ、いずれもペロブスカイト型酸化物のピークが確認された。また、本発明の試料

ではXRDスペクトルの高角度側ではピークが広がりを持っており、格子定数が極わずかに異なる多種の結晶からのピークが重なっていることがわかった。表3の試料No. 11、18およびPMNのX線回折測定結果を図4に示した。

【0054】透過電子顕微鏡（TEM）およびTEMに付属のエネルギー分散型X線分光装置（EDX）により、結晶粒子が、コア部がPMN-PNN固溶体、シェル部がPMN-PNN-PT固溶体からなるコア-シェル構造を有しているか確認し、その結果を表4に記載した。さらに、この観察から、シェル部のPT濃度は粒子ごとにばらついており、粒径が0.05 μ m以下の粒子では粒子全体がPMN-PNN-PT固溶体であることがわかった。電子回折像に超格子ピークが観察されることから、コア部、シェル部ともにリラクサー強誘電体であることがわかった。ただし、全体のPT濃度が高い材料ではシェル部は強誘電体ドメインを有する通常の強誘

電体になる場合もある。

【0055】さらに、誘電特性の評価は、上記試料の上下面にIn-Gaペーストを塗布して電極とし、各種誘電特性の測定を行った。測定はLCRメーターによって行い、測定周波数 $f=1\text{kHz}$ 、印加電圧1V_{rms}とした。室温での比誘電率、さらに-55℃から150℃までの温度範囲での比誘電率の変化率を測定した。

【0056】比誘電率の温度変化率TCC(%)は、T℃の比誘電率を K_T とし、25℃の比誘電率を K_{25} とした時、 $(K_T - K_{25}) \times 100 / K_{25}$ で求めた。25℃における比誘電率および-25℃と85℃での比誘電率の温度変化率を表4に記載し、試料No. 11の比誘電率の温度変化率(%)を図5に記載した。図5にはPMNの結果も示した。PMNは高比誘電率だが温度特性が悪いことがわかる。

【0057】

【表3】

試料 No.	a モル%	b モル%	熱処理条件		加圧焼成条件		
			温度 ℃	時間 h	温度 ℃	時間 h	圧力 MPa
10	26	20	800	2	700	5	150
11	26	20	800	2	750	5	150
12	26	20	800	2	800	5	150
13	26	20	900	2	800	5	150
14	5	10	800	2	700	5	150
15	5	10	800	2	800	5	150
16	45	30	800	2	700	5	150
17	45	30	800	2	800	5	150
* 18	26	20	800	2	1000	5	150

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0058】

【表4】

試料 No.	コア-シェル 構造の有無	焼結体 平均粒径 μm	相対 密度 %	25℃での 比誘電率	比誘電率の温度変化率%	
					-25℃	85℃
10	有	0.23	95.1	4513	+0.2	-8.1
11	有	0.42	96.3	4638	-5.3	+2.5
12	有	0.58	98.5	4054	-9.8	+11.4
13	有	0.98	99.1	5266	+4.8	+10.7
14	有	0.27	95.3	5925	-2.3	+5.3
15	有	0.52	95.1	6438	-21.3	+0.8
16	有	0.31	96.1	3693	+6.1	-18.3
17	有	0.61	95.5	3871	+3.1	+5.3
* 18	無	1.99	99.8	13501	-80.3	-62.8

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0059】表3、表4および図4乃至図5より判るように、一定の条件下におけるホットプレス処理により作製した本発明の試料は、磁器密度が95%以上で、かつ、結晶の平均粒径が0.2〜1.0 μ mである。さら

に、比誘電率3500以上の高誘電率を有し、また、-25℃から85℃までの温度範囲での比誘電率の温度変化率は、+15%未満、かつ、-25%未満であるのに対して、比較例では比誘電率は13000程度と非常に

高誘電率であるものの、 -25°C および 85°C での温度範囲での比誘電率の温度変化率はそれぞれ -80.3% 、 -62.8% であり、しかも $-25^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ での温度変化率の最大値は $+60\%$ 程度、最小値は -80% 程度と大きかった。

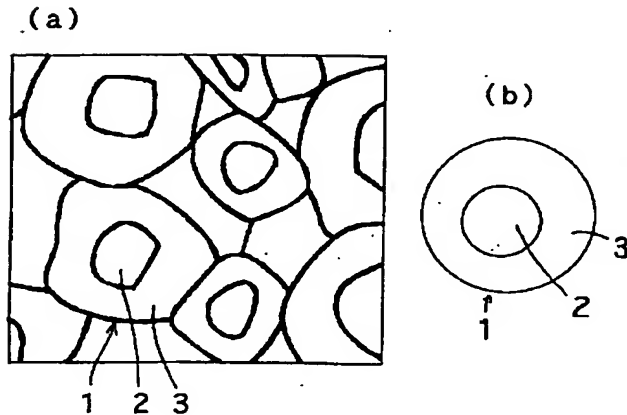
【0060】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の誘電体磁器は、ペロブスカイト型結晶粒子の平均粒径が $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ と小さいにもかかわらず、比誘電率が高く、コアシェル構造を有するために温度特性が優れており、積層セラミックコンデンサ等の電子部品に広く適用できる。

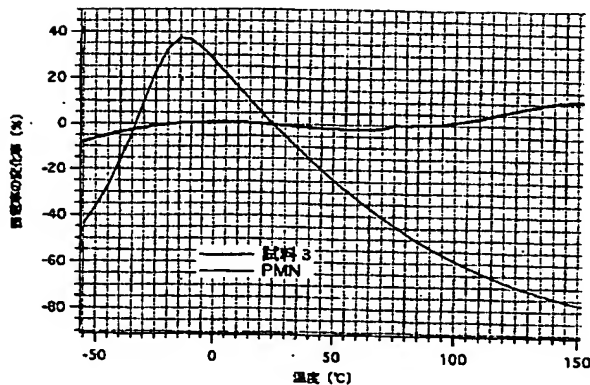
【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) は本発明の誘電体磁器の模式図、 (b)

【図1】



【図3】



はペロブスカイト型結晶粒子の模式図である。

【図2】 試料No. 3、9、PMNのX線回折チャート図である。

【図3】 試料No. 3、PMNの比誘電率の温度特性を示す図である。

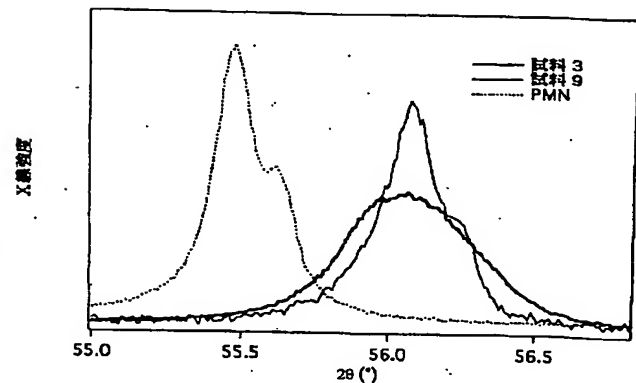
【図4】 試料No. 11、18、PMNのX線回折チャート図である。

【図5】 試料No. 11、PMNの比誘電率の温度特性を示す図である。

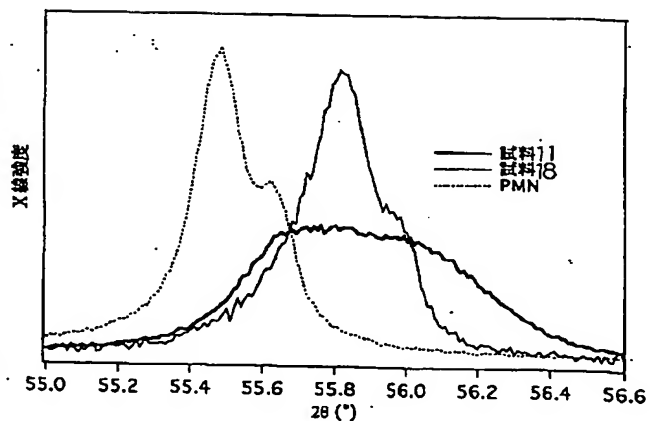
【符号の説明】

- 1・・・ペロブスカイト型結晶粒子
- 2・・・コア部
- 3・・・シェル部

【図2】



【図4】



【図5】

